Aus dem chemischen Institut der Kgl. Universität Breslau.

Synthetische Versuche im Gebiete der cyklischen Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich - Wilhelms - Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Wladimir Gawrilow,

Assistenten am Institut für landw. Pflanzenproduktionslehre der Univ.

Mittwoch, den 17. Juli 1912, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina:

Vortrag:

„Ueber den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Schierlings-Alkaloïde"

und

Promotion.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1912.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen philosophischen Fakul
der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. **Biltz**.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1912.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548201_0015

Einleitung.

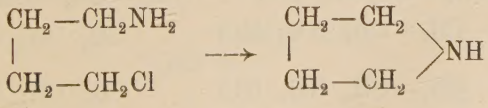
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung einiger cyklischer Basen, wobei verschiedene Gesichtpunkte von mir verfolgt wurden, entsprechend dem Umstand, dass ich die Arbeit auf Veranlassung von Dr. Löffler begonnen und nach dessen unerwarteten Tode auf Veranlassung von Prof. v. Braun weitergeführt habe.

Der unter Dr. Löffler in Angriff genommene Teil hatte zum Zweck die Synthese eines viergliedrigen N-haltigen Ringgebildes, die mir auch geglückt ist.

Der später angeführte Teil dagegen hatte zur Aufgabe, N-haltige Körper mit mehr als 6 Gliedern darzustellen.

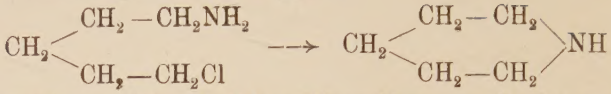
Bevor ich zur Schilderung der einzelnen Versuche übergehe, möchte ich einen kurzen Rückblick werfen auf die Ringschliessungsmethode, die dabei in Anwendung kam. Sie beruht darauf, dass aus dem Molekül eines offenen N- und halogenhaltigen Körpers Halogenwasserstoff herausgespalten wird, wobei das am Kohlenstoff befestigte Halogenatom mit einem am N sitzenden H-Atom abgesprengt wird.

Diese Methode ist zuerst von Gabriel[1]) angewendet worden, dem es gelang, δ-Chlorbutylamin in Pyrrolidin

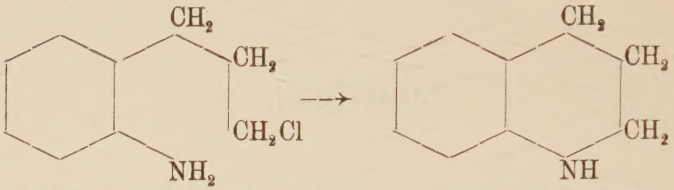


[1]) Ber. 24. 3231 (1891).

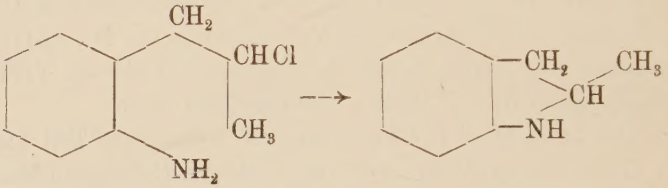
und ε-Chloramylamin in Piperidin



überzuführen. Ein ähnlicher Ringschluss wurde dann später von J. v. Braun[1]) bei dem o-γ-Chlorpropylanilin durchgeführt, das in Tetrahydrochinolin übergeht,

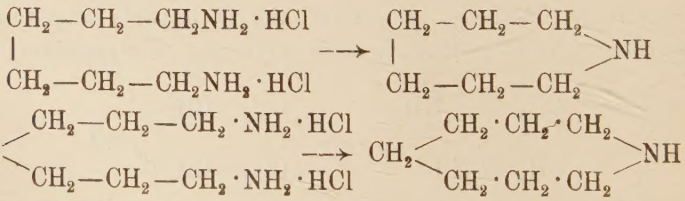


und bei dem o-β-Chlorpropylanilin, das Methyldihydroindol liefert.



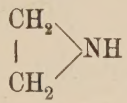
Nicht nur fünf- und sechsgliedrige Ringe lassen sich auf diesem Wege erhalten, sondern auch solche mit grösserer und geringerer Gliederzahl.

Es zeigt sich z. B., dass das 6-Bromhexylamin in das siebengliedrige Hexamethylenimin und dass sogar das 7-Bromheptylamin spurenweise in das Heptametylenimin übergeführt werden kann. In diesen beiden letzteren Fällen erfolgt der Ringschluss viel glatter, als aus den betreffenden 1,6 und 1,7 Diaminen bei der Destillation ihrer Chlorhydrate,

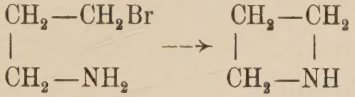


[1]) Ber. 37. 4581; 37. 4728. (1904).

während dagegen in der Fünf- und Sechsringreihe diese zuerst von Ladenburg ausprobierte Methode recht gute Resultate liefert. Was die Ringe mit geringer Gliederzahl betrifft, so liess sich die Gabriel'sche Methode auch auf das β-Bromäthylamin anwenden, aus dem Dimethylenimin entsteht,

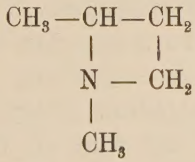


und auf das γ-Brompropylamin, aus dem Trimethylenimin gebildet wird.

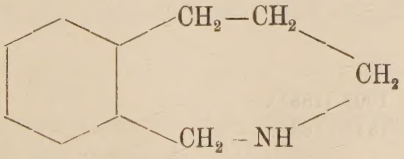


Die von mir selber in Angriff genommenen Versuche hatten nun zum Zweck, mit Hilfe der Gabriel'schen Methode zu versuchen, ob sich viergliedrige alkylierte Gebilde darstellen lassen und ob auch solche mehr als sechsgliedrige Ringe aufgebaut werden können, in welchen mehrere Kohlenstoffatome der aliphatischen Kette durch aromatische ersetzt sind.

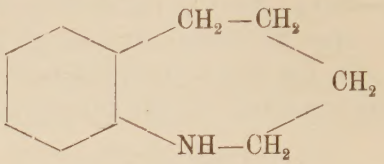
Insbesondere handelte es sich um die Synthese des N-Methyl-4-Methyltrimethylenimins



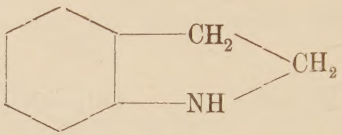
aus jodwasserstoffsaurem Jodbutylmethylamin, des siebengliedrigen Homotetrahydroisochinolins



aus o-γ-Chlorpropylbenzonitril, des Homotetrahydrochinolins



aus o-γ-Cyanpropylbenzoylanilid, und endlich des p-Dihydroindols



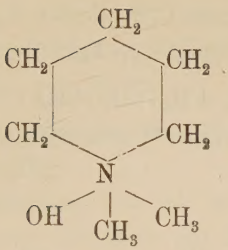
aus p-β-Chloräthylanilin.

Während sich die an dritter Stelle genannte cyklische Base nur einmal in kleiner Menge fassen liess und die an zweiter Stelle genannte Base der schlechten Ausbeute wegen überhaupt nicht isoliert werden konnte, ist mir die Synthese sowohl beim N-Methyl-4-Methyltrimethylenimin als auch beim p-Dihydroindol geglückt. Den sicheren Constitutionsbeweis der ersteren habe ich, da die Versuche durch den frühzeitigen Tod Dr. Löfflers abgebrochen werden mussten, nicht mehr durchführen können. Dagegen war mir dies bei dem Dihydroindol möglich und zwar dadurch, dass ich den Ring wieder rückwärts aufspaltete.

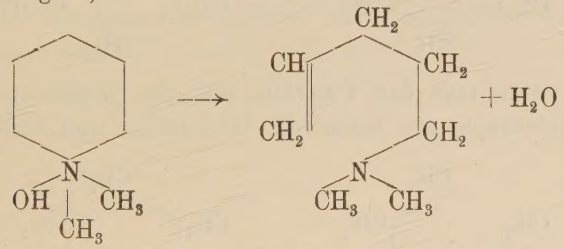
Wir besitzen in der organischen Chemie im wesentlichen drei Methoden, die eine Aufspaltung eines stickstoffhaltigen Ringes zulassen. Die älteste unter ihnen stammt von A. W. von Hofmann[1]) und wird als Hofmann'scher Abbau der cyklischen Basen bezeichnet. Diese Methode beruht, wie Ladenburg[2]) festgestellt hat, darauf, dass das bei der erschöpfenden Methylierung entstehende quarternäre Ammoniumhydroxyd, z. B. im Falle des Piperidins die Verbindung

---

[1]) Ber. 14. 1002 (1881).
[2]) Ber. 14. 1346 (1881).

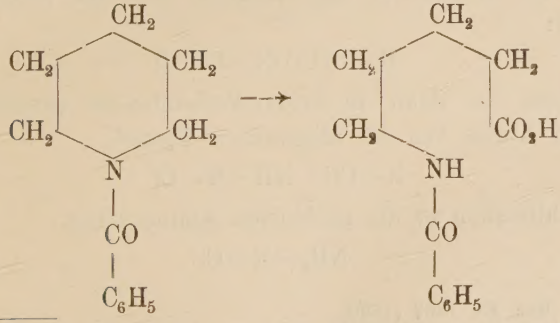


beim Erhitzen unter Wasserverlust in eine offene, ungesättigte Base übergeht,



eine Erscheinung, die aber durchaus nicht allgemeiner Natur ist, sondern, wie von Braun gezeigt hat, von der Grösse der am Stickstoff befindlichen Alkyle abhängt.

Die zweite Methode, die man als Oxydationsmethode bezeichnet, stammt zum Teil von Schotten[1]), zum Teil von Wolffenstein[2]) und beruht auf der Ringsprengung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch Oxydation. So entsteht aus dem Benzoylpiperidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Benzoyl-δ-aminovaleriansäure nach folgendem Schema



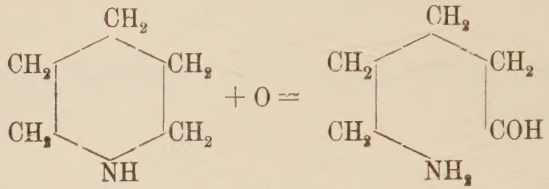
[1]) Ber. 16. 643 (1883); 17. 2545 (1884); 21. 2235 (1888).

[2]) Ber. 26. 2991 (1893); 25. 2777 (1892).

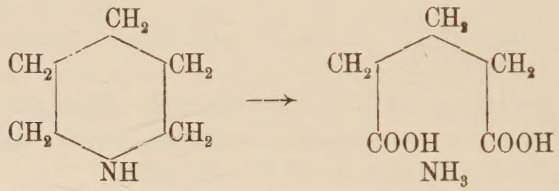
aus dem Piperylurethan $C_5H_{10}N.CO_2.C_2H_5$ eine Verbindung, die, wie Gabriel[1]) zeigte, γ-Aminobuttersäure

$$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$$

ist, aus Piperidin und Wasserstoffsuperoxyd der δ-Aminovaleraldehyd



oder, wenn man das Piperidin mit der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyd behandelt, Glutarsäure und Ammoniak:



Die neueste und auch von mir bei meinen Untersuchungen angewandte Ringaufspaltungsmethode stammt von J. v. Braun[2]) und beruht darauf, dass, wenn man Phosphorpentachlorid auf acylierte cyklische Imine einwirken lässt, das Stickstoffatom entweder einseitig von dem Kohlenstoffskelett des Ringes getrennt wird, sodass Imidchloride mit gechlorten Alkylresten am Stickstoff von der allgemeinen Formel:

$$R—C(Cl):N—R—Cl$$

entstehen, die dann in Acidyl-Verbindungen primärer gechlorter Amine von der allgemeinen Formel:

$$R—CO-NH—R—Cl$$

und schliesslich in die gechlorten Amine selbst:

$$NH_2—R—Cl$$

---

[1]) Ber. 23. 1767 (1890).

[2]) Ber. 37. 2915 (1904); 40. 1840 (1907); 43. 2837 (1910).

übergehen, oder auch die Reaktion führt, indem der Stickstoff aus dem Ringe ganz herausgelöst wird, zu Dichloriden:

Cl—R—Cl

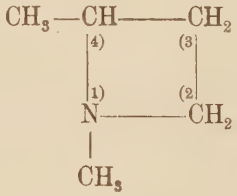
mit offener Kette, die der in der Ringbase enthaltenen Kohlenstoffkette entspricht.

Die Gesamtuntersuchung teile ich in Folgendem in drei Abschnitte ein, von denen der erste das N-Methyl-4-Methyltrimethylenimin, der zweite die Versuche zur Synthese des Homotetrahydroisochinolins und Homotetrahydrochinolins und der dritte endlich die Synthese des p-Dihydroindols zum Gegenstand hat.

I. Teil.

Während man das sechsgliedrige Piperidin und seine Derivate recht gut untersucht hat und auch das fünfgliedrige Pyrrolidin sehr gut kennt, ist von dem um eine CH_2-Gruppe ärmeren Trimethyleniminring nur die Stammsubstanz selbst bis jetzt bekannt.

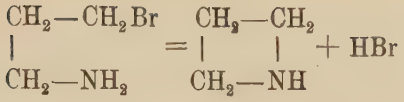
Man kennt hiervon kein einziges Substitutionsprodukt, weder die sicher leicht herzustellenden N-Alkylderivate, noch irgend ein im Ring alkyliertes Derivat. Aus diesem Grunde wurde als ein weiterer Versuch des Ringschlusses nach der Gabriel'schen Methode ein solches Derivat, das N-Methyl-4-Methyltrimethylenimin



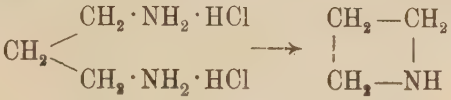
gewählt.

Wie bereits erwähnt, ist die Darstellung des nicht alkylierten Trimethylenimins zuerst Gabriel und Weiner[1]) gelungen durch Einwirkung von Alkali auf γ-Brompropylamin, allerdings in sehr geringer Ausbeute neben einer zweiten polymeren Base. Die Reaktion lässt sich folgendermassen wiedergeben:

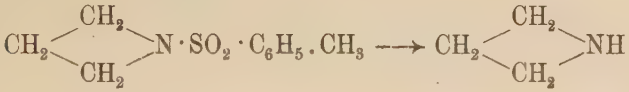
[1]) Ber. 21. 2672 (1888).



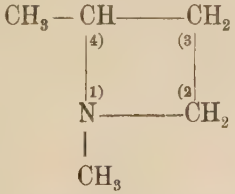
Zwei Jahre später haben Ladenburg und Sieber[1]) das Trimethylenimin neben anderen Produkten bei der Destillation des salzsauren Trimethylendiamins gewonnen:



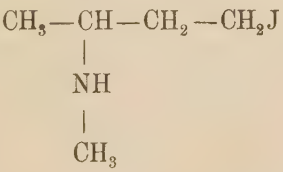
Howard und Marckwald[2]) gelang eine dritte Darstellung des Trimethylenimins durch Reduktion des bereits bekannten p - Toluolsulfotrimethylenimids in folgendem Sinne:



Die in der vorliegenden Arbeit bewirkte Darstellung des N-Methyl-4-Methyl-Trimethylenimins



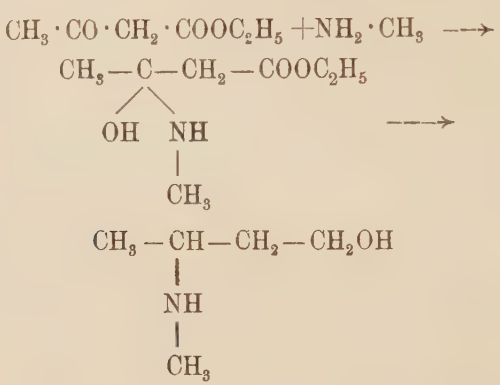
lehnt sich nun an die zuerst beschriebene Methode von Gabriel an. Es wurde demnach ausgegangen von dem Jodbutylmethylamin folgender Formel:



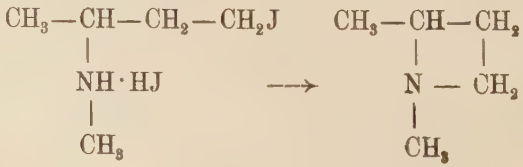
---

[1]) Ber. 23. 2728 (1890).
[2]) Ber. 32. 2031 (1899).

In diesem wurde ein Molekül Jodwasserstoff durch Alkali abgespalten und dadurch der Ring geschlossen. Das Jodbutylmethylamin, welches noch unbekannt war, konnte auf leichte Weise durch Kondensation von Acetessigester mit Methylamin und darauf folgende Reduktion des nicht erst isolierten Reaktionsproduktes zu Oxybutylmethylamin hergestellt werden. Die Reaktion verläuft hierbei folgendermassen:



Bei dieser Darstellung wurde eine neuerdings von Löffler aufgefundene Reaktion angewandt, die zur Darstellung von primären resp. sekundären Basen führt, auf der Kondensation von Ammoniak resp. primären Basen mit Ketonen und darauffolgende Reduktion beruht und als Analogon zu der Wallach'schen Methode der Darstellung von primären Aminen durch Erhitzen von Ammoniumformiat mit Ketonen zu betrachten ist. Das nach der Löffler'schen Methode aus Acetessigester und Methylamin dargestellte Oxybutylamin wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in das Jodbutylmethylamin und dieses durch Jodwasserstoffabspaltung mittels Natronlauge unter Ringschliessung in das N-Methyl-4-Methyltrimethylenimin nach folgendem Schema:

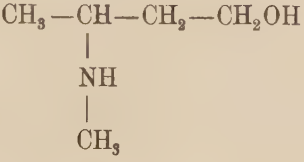


übergeführt. Als Beweis für diese Konstitution gebe ich:

1. das Verhalten dieser Base gegen Kaliumpermanganat;
2. das Aufnahmevermögen von nur ein Mol Jodäthyl

an.

Darstellung des N-Methyloxybutylamins $C_5H_{13}ON$.



100 gr. Acetessigester wurden mit 200 gr einer 33% abs. alkoholischen Lösung von Methylamin zusammengegossen. Das Eintreten einer Reaktion wurde durch das Steigen der Temperatur um ca. 7° angezeigt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in zehn Portionen der Reduktion mit Natrium (dreifache berechnete Menge) und abs. Alkohol nach Ladenburg unterworfen, wobei ungeachtet der guten Kühlung ein grosser Teil des Methylamins entwich. Darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat durch Zusatz der doppelten Menge Wasser zersetzt und der Alkohol auf dem siedenden Wasserbade abdestilliert. Das Destillat reagierte nur sehr schwach alkalisch und hinterliess nach dem Ansäuern mit zwei Tropfen Salzsäure und Eindampfen kaum einen Rückstand. Das Reaktionsprodukt ist also nicht flüchtig. Im Rückstande verblieb ein gelbliches Oel, das auf der verdünnten Lauge schwamm. Es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, der Aether abdestilliert und dann die Base bei gegewöhnlichem Druck destilliert. Die Base sott konstant bei 182°. Ausbeute betrug 12 gr. = 15% der Theorie.

0,1845 gr. Substanz ergaben 0,3928 gr. CO_2; 0,2136 gr. H_2O
Gef. 58,07% C; 1295% H Ber. 58,25, % C; 12,62% H
Spez. Gew. bei 20° — 0,9675.

Das Oxybutylmethylamin stellt eine sirupdicke Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und aminartigem Geruch dar; es ist im Wasser löslich, in Aether spielend leicht löslich.

Das Platinsalz $(C_5H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$

scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man etwas Platinchloridlösung (1 : 10) der konz. salzsauren Lösung der Base zusetzt. Nach dem Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether scheidet sich das Platindoppelsalz als goldgelbes Krystallmehl aus vom Sm.P. 131°–132°.

0,1325 gr. Substanz ergaben 0,0417 gr. Pt
Gef. 31,47% Pt Ber. 31,63% Pt.

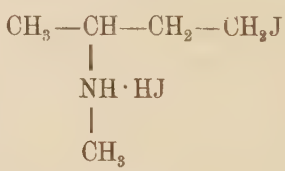
Das Goldsalz $C_5H_{13}ON.HCl.AuCl_3$

fällt zuerst ölig aus und krystallisiert erst nach mehrtägigem Stehen in kleinen, hellgelben Krystallen von Sm.P. 65°—66°.

Das Chlorhydrat $C_5H_{13}ON.HCl$

konnte nicht rein dargestellt werden. Beim Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit der entsprechenden Menge Salzsäure und darauf folgendem Eindampfen blieb eine sirupartige Masse zurück, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Jodbutylmethylamins $C_5H_{12}JN.HJ$

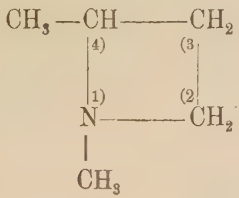


10 gr Oxybutylmethylamin wurden unter Zugabe von etwas rotem Phosphor mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr sechs Stunden lang auf 125° erhitzt. Der Inhalt des Bombenrohres bestand aus einer klaren hellgelben Flüssigkeit. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde soweit wie möglich auf dem Wasser-

bade eingedampft und die letzten Reste derselben schliesslich durch Eindampfen mit Alkohol vertrieben. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol zerrieben, wobei er nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrte. Naeh dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether ergaben sich schneeweisse Kryställchen vom Sm. P. 65°. Die Ausbeute betrug 30 gr., war also quantitativ.

0,2141 gr Substanz ergaben 7,90 ccm N bei 19° 758 mm
Gef. 4,21% N; Ber. 4,09% N.

Darstellung des N-Methyl-4-Methyltrimethylenimins $C_5H_{11}N$.



25 gr jodwasserstoffsaures Jodbutylmethylamin wurden im Scheidetrichter mit 100 ccm konz. Natronlauge versetzt. Es schied sich anfangs unten ein hellgelbes, schweres Oel ab, das bei weiterer Zugabe von Natronlauge verschwand. Nach einstündigem Schütteln hatte sich alles als oben schwimmende Schicht abgeschieden.

Die neu durch Jodwasserstoffabspaltung gebildete Base wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Kali auf dem Wasserbade getrocknet, dann abgehoben und destilliert. Sdp. $61^1/_2^0$—62°. Ausbeute betrug 6 gr., also fast quantitativ. Spez. Gew. bei 20° 0,7544.

Der Nachweis der Reinheit der Base wurde nicht wie üblich durch die Elementaranalyse, sondern nach dem von Howard und Markwald [1]) bei der Untersuchung ihres Trimethylenimins vorgeschlagenen Verfahren geführt, denn infolge des niedrigen Siedepunktes (Trimethylenimin 63°;

[1]) Ber. 32. 2031 (1899).

N-Methyl-4-Methyltrimetylenimin 61 $^1/_2{}^0$—62°) war die Titration mit normaler Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bequemer und zuverlässiger als die Analyse.

Substanz	0,4592 gr
Menge der verbrauchten HCl	0,194 gr
Theoretisch erforderliche Menge HCl	0,196 gr

Die Base stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von charakteristischem, basischen Geruch dar. Die Lösung der Base in kalter, verdünnter Schwefelsäure ist gegen Kaliumpermanganat vollkommen beständig.

Das Pikrat $C_5H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$

krystallisiert nach dem Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure aus in gelben, dünnen Nadeln von Sm. P. 209°, der sich beim Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich.

0,1020 gr. Substanz ergaben 16,2 ccm N bei 20° 752 mm
Gef. 17,88% N Ber. 17,84% N.

Das Goldsalz $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$

fällt beim Zusatz von Goldchloridlösung (1 : 10) zur salzsauren Lösung der Base als gelbes Pulver aus. Nach der Umkrystallisation aus Aceton-Aether war der Sm.P. 195°.

0,2615 gr Substanz ergaben 0,1208 gr Au
Gef. 46,20% Au Ber. 46,40% Au.

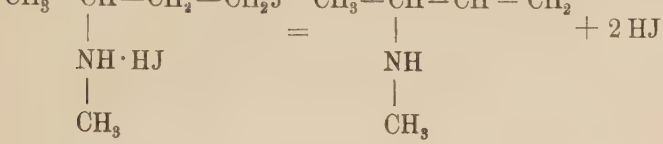
Das Platinsalz $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

schied sich auf Zusatz von Platinchloridlösung zum Chlorhydrat der Base in langen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 191° schmolzen.

0,1755 gr. Substanz ergaben 0,0587 gr. Pt
Gef. 33,45% Pt Ber. 33,60% Pt.

Bei der Bildung einer Base $C_5H_{11}N$ aus jodwasserstoffsaurem Jodbutylmethylamin sind zwei Möglichkeiten im Auge zu behalten. Einmal kann im Sinne der Gabriel'schen Reaktion Ringbildung eintreten, sodann kann aber auch

Jodwasserstoff aus der Seitenkette abgespalten werden, indem in folgendem Sinne eine Doppelbindung hergestellt wird:



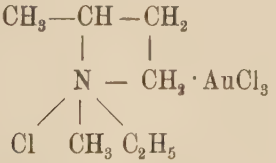
Gegen diese zweite Möglichkeit spricht vor allem schon die bereits erwähnte Beständigkeit der Base gegen Kaliumpermanganat. Um noch einen zweiten Beweis zu erbringen, dass eine Ringbildung und keine Herausnahme von Jodwasserstoff aus der Kohlenstoffkette stattgefunden hat, wurde die Base in das entsprechende Jodäthylat und das letztere ins Chloräthylat übergeführt. Aus der Analyse des Goldsalzes des Chloräthylats geht hervor, dass tatsächlich eine tertiäre, also zweifellos cyklische Base vorgelegen hat.

0,2 gr Base wurden mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und eine Woche stehen gelassen. In dieser Zeit krystallisierte das Jodäthylat als fester Körper aus, der abfiltriert und ohne vorherige Reinigung durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt wurde. Durch Zusatz von Goldchloridlösung zu der Lösung des Chloräthylats fiel das Golddoppelsalz aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schieden sich lange, gelbe Nadeln von Sm.P. 206° aus.

0,3987 gr. Substanz ergaben 0,1730 gr Au
Gef. 43,39% Au Ber. 43,51% Au,

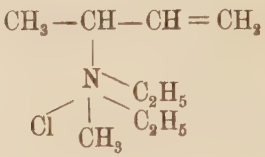
für das Goldsalz des Chloräthylats von der Formel I.

I $C_4H_8N.C_2H_5CH_3Cl.AuCl_3$



Wäre jedoch Jodwasserstoffabspaltung in der Seitenkette eingetreten ohne Ringschluss, so hätte das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Chloräthylat folgende Formel II:

II. $C_4H_7N(C_2H_5)_2CH_3Cl$



Für das Goldsalz dieses Chloräthylats berechnen sich 40,98% Au.

Demnach zeigt die Analyse, dass nicht diese Möglichkeit, sondern tatsächlich Ringschluss eingetreten war.

II. Teil.

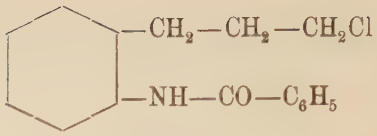
Auf Grund zahlreicher Untersuchungen über cyklische Imine wissen wir, dass der Pyrrolidinring ein Maximum von Stabilität aufweist, das heisst, dass bei der Abnahme der Gliederzahl wie bei der Zunahme die Beständigkeit des Ringes abnimmt. Beim Uebergang vom Pyrrolidin zum Piperidin ist die Abnahme der Stabilität verhältnismässig sehr gering, infolgedessen ist die Tendenz zur Bildung eines sechsgliedrigen Imins noch gross. Beim Uebergang zum siebengliedrigen Hexamethylenimin nimmt die Tendenz zur Ringbildung bereits sehr ab, wie die Versuche von J. v. Braun[1]) gezeigt haben.

Das bei diesen Versuchen isolierte Hexamethylenimin wurde nur in sehr geringer Ausbeute erhalten. Es wurde dabei von ξ-Phenoxyhexylamin ausgegangen, die Phenoxygruppe durch Halogen ersetzt und durch Alkali eine Halogenwasserstoffabspaltung versucht.

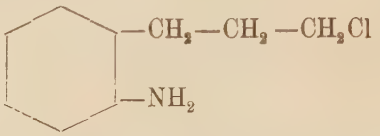
Systeme, die analog dem aus Benzol und Piperidin bestehenden Tetrahydrochinolin, aus Benzol und Hexamethylenimin zusammengesetzt sind, kannte man bis jetzt überhaupt nicht. Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese derartiger Verbindungen erschien das bei der Tetrahydrochinolinspaltung nach dem eingangs erwähnten Verfahren entstehende o-γ-Chlorpropylbenzoylanilid :

---

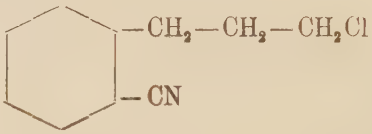
[1]) Ber. 38. 3083 (1905).



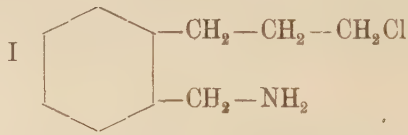
Es war nämlich vorauszusehen, dass einerseits die aus diesem Körper entstehende Base:



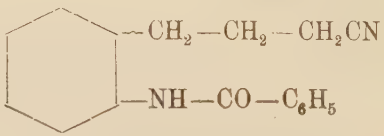
sich nach Sandmeyer in das Nitril:



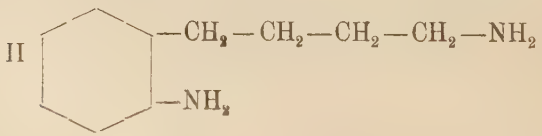
und dieses nach der Reduktion in das Amin:



würde überführen lassen, andererseits dass das gechlorte Benzoylanilid sich in das Cyanid:



und weiterhin in das Diamin:



verwandeln liesse. Das gechlorte Amin I sollte durch intramolekularen HCl-Austritt das Homotetrahydroisochinolin und das Diamin II durch NH_3-Abspaltung das Homotetrahydrochinolin bilden.

Die von mir ausgeführten Versuche bestätigten im grossen ganzen die Richtigkeit meiner Voraussetzung, liessen aber wegen der schlechten Ausbeute keinen vollständigen Ausbau dieser synthetischen Frage zu.

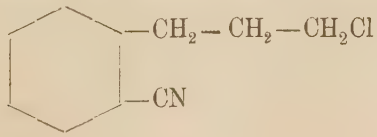
Darstellung des Ausgangsmaterials.

200 gr. Tetrahydrochinolin wurden nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Ausbeute betrug 300 gr.

Die Benzoylverbindung erwies sich nach dem Abpressen auf Ton als hinreichend trocken für die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid.

Alsdann wurde das Benzoyltetrahydrochinolin mit 1 Mol. Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade erhitzt. Nachdem die bei 120° heftig einsetzende Hauptreaktion beendet war, wurde noch $^1/_2$ Stunde auf 150° — 160° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung mit Eiswasser versetzt und zur vollständigen Zerstörung des Phosphoroxychlorids noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde nun soviel Alkohol zugesetzt, bis das am Boden abgeschiedene Oel in Lösung gegangen war. Beim Erkalteu füllte sich die Flüssigkeit mit kleinen, hellbraunen Nadeln von o-γ-Chlorpropylbenzoylanilid. Dieses wurde ausgesaugt und auf Ton gepresst. Zur Darstellung der gechlorten Base wurde das Benzoylanilid mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure im Bombenrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt. Das dabei gebildete Chlorhydrat des o-γ-Chlorpropylanilins wurde von der entstandenen Benzoesäure abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Darstellung des o-γ-Chorpropylbenzonitrils.



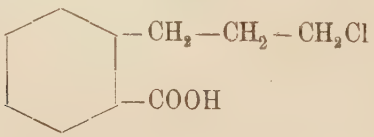
30 gr Chlorhydrat des o-γ-Chlorpropylanilins wurden in stark abgekühlter salzsaurer Lösung solange mit Natriumnitrit-Lösung versetzt, bis die Reaktion auf salpetrige Säure mit Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr verschwand. Alsdann wurde das Diazotierungsgemisch zu einer vorgewärmten Lösung von 50 gr Kupfercyanür in 35 gr Cyankalium portionsweise zugesetzt. Unter fortdauerndem Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis die stürmische Stickstoffentwicklung nachgelassen hatte, alsdann wurde Wasserdampf durchgeblasen, wobei das Nitril als hellgelbes Oel überging. Es wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuum destilliert. Es ging konstant bei 153° und 19 mm über. Die Ausbeute betrug 8,5 gr das sind 35% der Theorie.

0,3775 gr. Substanz ergaben 0,9240 gr. CO_2 ; 0,1920 gr. H_2O
0,2001 gr. Substanz ergaben 0,1663 gr. AgCl.
0,0994 gr. Substanz ergaben 17,6 ccm N bei 17° 764 mm

Gef. 66,76% C ; 5,69% H ; 20,55% Cl ; 7,71% N
Ber. 66,85% C ; 5,57% H ; 19,78% Cl ; 7,80% N

Zur weiteren Charakteristik dieses Nitrils wurde es in die entsprechende Carbonsäure, die o-γ-Chlorpropylbenzoesäure übergeführt.

Darstellung der o-γ-Chlorpropylbenzoesäure.



0,5 gr o-γ-Chlorpropylbenzonitril wurden zur Verseifung mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure 7 Stunden auf 150° erhitzt. Die resultierende braune Lösung wurde bis zur Trockene eingedampft, bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumcarbonat versetzt und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt. Durch Uebersättigen mit Salzsäure schied sich die o-γ-Chlorpropylbenzoesäure als

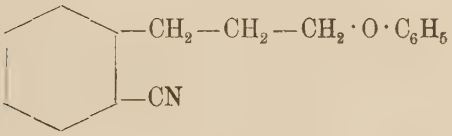
schneeweisse Krystallmasse aus. Nach der Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, in dem die Säure schwer löslich ist, schmolz sie bei 79°.

0,2368 gr Substanz ergaben 0,5180 gr CO_2; 0,1120 gr H_2O
0,1130 gr Substanz ergaben 0,0830 gr AgCl

Ger. 59,66 % C; 5,29 % H; 18,16 % Cl
Ber. 60,45 % C; 5,54 % H; 17,88 % Cl

Um das o-γ-Chlorpropylbenzonitril zum o-γ-Chlorpropylbenzylamin reduzieren zu können, musste in ihm das Chloratom geschützt werden, dieses wurde deshalb durch die Phenoxy-Gruppe ersetzt.

o-γ-Phenoxypropylbenzonitril.

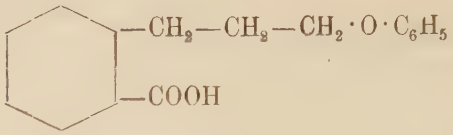


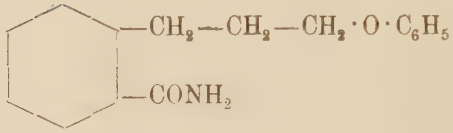
4,5 gr Natrium wurden in Alkohol gelöst, darauf 18 gr Phenol hinzugefügt und dann das Ganze mit 5 gr o-γ-Chlorpropylbenzonitril versetzt. Nach 12-stündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und das entstandene Phenoxypropylbenzonitril ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde es im Vakuum destilliert. Bei 210° und 23 mm ging das Nitril als hellgelbes Oel über. Die Ausbeute betrug 5,5 gr

0,2236 gr Substanz ergaben 0,6616 gr CO_2; 0,1230 gr H_2O
0,1300 gr Substanz ergaben 7 ccm N bei 20° und 764 mm

Gef. 80,70 % C; 6,15 % H; 6,15 % N
Ber. 81,01 % C; 6,33 % H; 5,91 % N

o-γ-Phenoxypropylbenzoesäure und o-γ-Phenoxypropylbenzoesäureamid.





Ein Teil des Nitrils wurde mit alkoholischem Kali verseift und darauf der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde filtriert, um die dabei entstandene Phenoxypropylbenzoesäure von dem zugehörigen Amid zu trennen. Das alkalische Filtrat wurde angesäuert. Hierbei schied sich die Phenoxypropylbenzoesäure als hellgelbes Pulver aus, das bei 120° schmolz. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand, das Phenoxypropylbenzoesäureamid, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, in dem es fast unlöslich ist. Es resultierten schneeweisse Krystalle von Sm. P. 115°.

Analyse der Säure:

0,0841 gr Substanz ergaben 0,2301 gr CO_2; 0,0474 gr H_2O

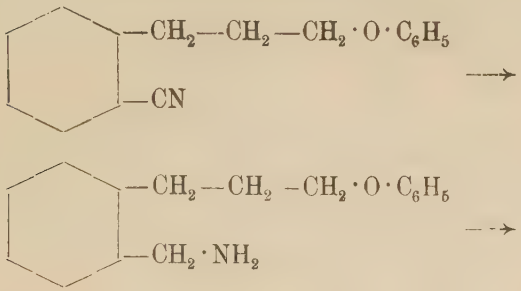
Gef. 74,62% C; 6,31% H
Ber. 75,00% C; 6,25% H.

Analyse des Amids:

0,0692 gr Substanz ergaben 3,4 ccm N bei 20° und 765 mm

Gef. 5,63% N; Ber. 5,49% N.

Versuch einer zu o-γ-Phenoxypropylbenzylamin führenden Reduktion.



5 gr Nitril wurden der Reduktion nach Ladenburg mit Natrium und abs. Alkohol unterworfen Das Reduktionsprodukt wurde zur Zersetzung des Natriumalkoholats mit der doppelten Menge Wasser versetzt und darauf der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Die im Rückstande verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde nun ausgeäthert, die ätherische Lösung salzsauer gemacht und eingedampft. Es gelang mir dabei nicht, irgend eine greifbare Menge an der Base zu erhalten. Das Destillat hinterliess nach dem Ansäuern mit 2 Tropfen Salzsäure kaum einen Rückstand.

* * *

Für die Synthese des Homotetrahydrochinolins war es nötig, von dem bereits beschriebenen o-γ-Chlorpropylbenzoylanilid auszugehen. Da das Chlor nur schwer direkt gegen Cyan auszutauschen ist, wurde in diesem Körper das Chlor zunächst durch Jod ersetzt.

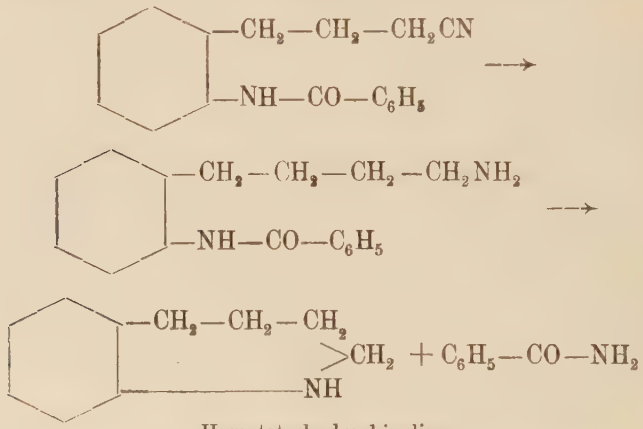
Darstellung des Ausgangsmaterials.

55 gr o-γ-Chlorpropylbenzoylanilid wurden in alkoholischer Lösung mit dem Doppelten der berechneten Menge Natriumjodid versetzt und dann 7 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben und das abgeschiedene Oel erkalten gelassen. Nach dem Erkalten krystallisierte das Jodid aus; es wurde abgesaugt und ohne weitere Reinigung

mit Cyankali (dem Doppelten der berechneten Menge) in wässerig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade gekocht. Nach 8-stündigem Kochen wurde das Nitril mit Wasser gefällt und abgesaugt. Die Ausbeute betrug 39 gr = 75% der Theorie.

Reduktion des Nitrils.

Der erste Versuch, das Nitril zu dem primären monobenzoylierten Diamin zu reduzieren, führte zu einem merkwürdigen Resultat, da sich hierbei weiterhin sogleich Benzamid abspaltete unter Ringschliessung in folgendem Sinne:



Homotetrahydrochinolin.

22 gr Nitril wurden in 2 Portionen mit 60 gr Natrium und 1½ Liter abs. Alkohol reduziert, das entstandene Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt und dann Wasserdampf durchgeblasen. Anfangs ging Alkohol über und zuletzt die Base, die gesondert aufgefangen wurde. Sie wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuum destilliert.

Vorlauf: 90°—100° bei 22 mm 1 gr.

Hauptfraktion: 134—135° bei 22 mm 4,5 gr. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

Die Base ist farblos; an der Luft bräunt sie sich.

0,1432 gr Substanz ergaben 0,4317 gr CO_2; 0,1179 gr. H_2O
Gef. 82,03% C; 9,21% H Ber. 81,63% C; 8,84% H.

Das Pikrat $C_{10}H_{13}N.(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

fällt auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäure zur ätherischen Lösung der Base als hellgelbes Pulver aus. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol, worin das Pikrat sehr schwer löslich ist, schmilzt es bei 143°.

0,0934 gr. Substanz ergaben 0,1743 gr. CO_2; 0,0375 gr. H_2O
0,0980 gr. Substanz ergaben 13,3 ccm N bei 19° und 744 mm

Gef. 50,90% C; 4,49% H; 15,19% N
Ber. 51,06% C; 4,25% H; 14,89% N.

Die Benzoylverbindung $C_{17}H_{17}ON$

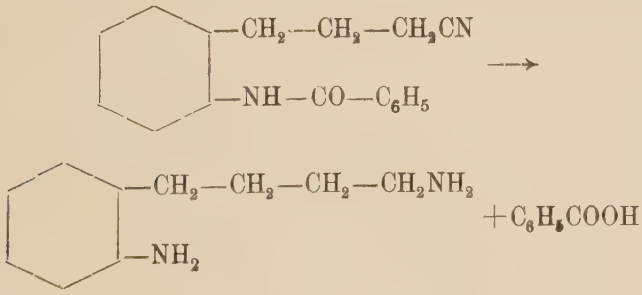
wurde nach Schotten-Baumann dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sm. P. 44°—46°.

Das Jodmethylat $C_{12}H_{18}NJ$

wurde in gewohnter Weise dargestellt und aus Alkohol-Aether umkrystallisiert. Es schmilzt bei 169°.

0,2568 gr. Substanz ergaben 0,1982 gr. AgJ.
Gef. 41,72% J Ber. 41,91% J.

Bei den weiteren Versuchen, sogleich das Homotetrahydrochinolin durch Reduktion des o-γ-Cyanpropylbenzoylanilids darzustellen, stellte ich fest, dass, anders als bei dem ersten Versuch, sich dabei ein Diamin in folgendem Sinne:



gebildet hatte.

Die Base wurde wie vorher ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuum destilliert. Bei 172° und 14 mm Druck ging das Diamin über.

0,1443 gr Substanz ergaben 0,3862 gr CO_2; 0,1282 gr H_2O
0,1062 gr Substanz ergaben 16 ccm N bei 19° und 753 mm

Gef. 72,99% C; 9.94% H; 17,07% N
Ber. 73,17% C; 9,75% H; 17,07% N.

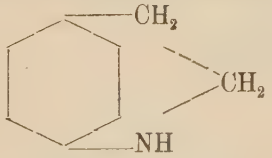
Versuch der Ammoniakabspaltung.

Es wurde nun versucht, Ammoniak aus dem Diamin mittels Destillation bei gewöhnlichem Druck und darauf folgendes 2-stündiges Kochen am Rückflusskühler abzuspalten, um so zu dem bei einem früheren Versuche erhaltenen Homotetrahydrochinolin zu gelangen. Nach erfolglosem Verlauf dieser Reaktion wurde nun die Ammoniak-Abspaltung durch trockene Destillation des Chlorhydrates des Diamins versucht, aber auch dies verlief ebenfalls resultatlos.

III. Teil.

Die Frage, ob es möglich ist, zwei nicht orthoständige Wasserstoffatome des Benzols durch eine Brücke miteinander zu verknüpfen, ist bis jetzt nur in ganz vereinzelten Fällen experimentell zu lösen versucht worden, so im Jahre 1888 von Kipping[1]), der, allerdings erfolglos, versucht hat, die Dinatriumverbindung des p- und m-Xylylendimalonsäureesters $(C_2H_5OOC)_2\ C\ Na \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CNa\ (COOC_2H_5)_2$ durch Einwirkung von Jod in cyklische Produkte zu verwandeln, und ferner aus der p- und m-Phenylendiessigsäure $COOH \cdot CH_2C_6H_4 \cdot CH_2COOH$ die Anhydride zu erhalten. Es entstand allmählich die Ansicht, dass an einem aromatischen Ring nur in ortho-Stellung ein zweiter Ring angegliedert werden kann.

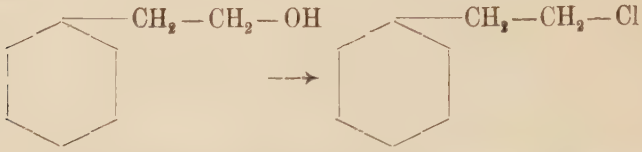
Zu einer erneuten Inangriffnahme der Frage, ob nicht doch auch andere als ortho-ständige Wasserstoffatome des Benzolringes überbrückt werden können, wurde ich von Herrn Prof. v. Braun angeregt. Die nach dieser Richtung von mir unternommenen und in folgendem beschriebenen Versuche bezweckten die Synthese des folgenden Ringkomplexes:



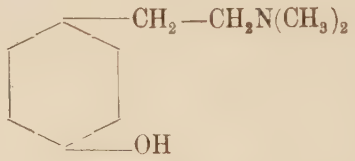
welchen ich p-Dihydroindol nennen will.

[1]) Ber. 21. 28. (1888).

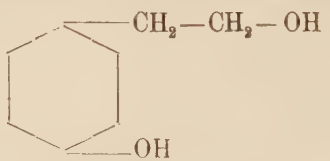
Als Ausgangsmaterial benutzte ich den Phenyläthylalkohol. In diesem wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr die Hydroxyl-Gruppe des Alkohols durch Chlor ersetzt.



Das so erhaltene Chlorid nitrierte ich dann nach Barger[1]) mit rauchender Salpetersäure (Spec. Gew. 1,45) unter Eiskühlung. Die Nitro-Gruppe geht dabei in Parastellung zur Seitenkette. Den Beweis für die Parastellung hat Barger durch die Ueberführung in Hordenin:

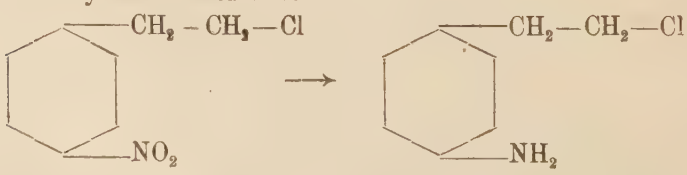


das mit dem natürlichen, in Pflanzen vorkommenden Hordenin identisch ist, erbracht. Durch die Darstellung des Tyrosols



in der vorliegenden Arbeit wurde für die Para-Stellung der Nitro-Gruppe ein weiterer Beweis geliefert.

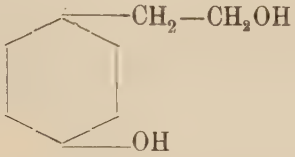
Das nach dem Nitrieren entstandene p-Nitrophenyläthylchlorid wurde nun mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure zu Chloräthylanilin reduziert:



[1]) Chem. Centr Bl. 1910. 1. 660.

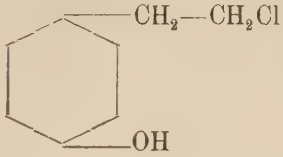
Die so gewonnene Base, das p-Chloräthylanilin, spaltet bei höherer Temperatur Chlorwasserstoff ab unter Bildung eines salzsauren Salzes, hierbei treten aber viel harzähnliche Nebenprodukte auf.

Um einen sicheren Beweis für die Zugehörigkeit dieser Base zur Para-Reihe zu liefern, wurde von mir wie oben erwähnt, der p-Oxyphenyläthylalkohol (Tyrosol)



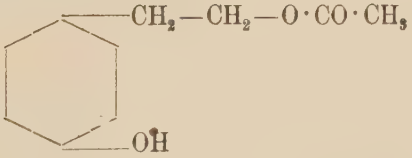
dargestellt. Bis jetzt wurde das Tyrosol auf physiologischem Wege mittels Abbau der Aminosäuren durch Pilze von Ehrlich[1]) gewonnen.

Um Tyrosol synthetisch zu erhalten, wurde zunächst durch Behandeln des β-Chloräthylanilins mit Natriumnitrit das entsprechende p-β-Chloräthylphenol



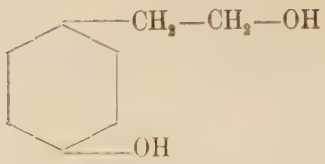
dargestellt.

Das Phenol wurde durch Behandeln mit Eisessig und trockenem Natriumacetat in die Acetyl-Verbindung



und diese durch Verseifen mit Natronlauge in das Tyrosol selbst

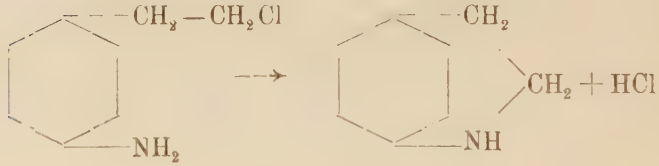
[1]) Ber. 44, 139 (1911).



übergeführt.

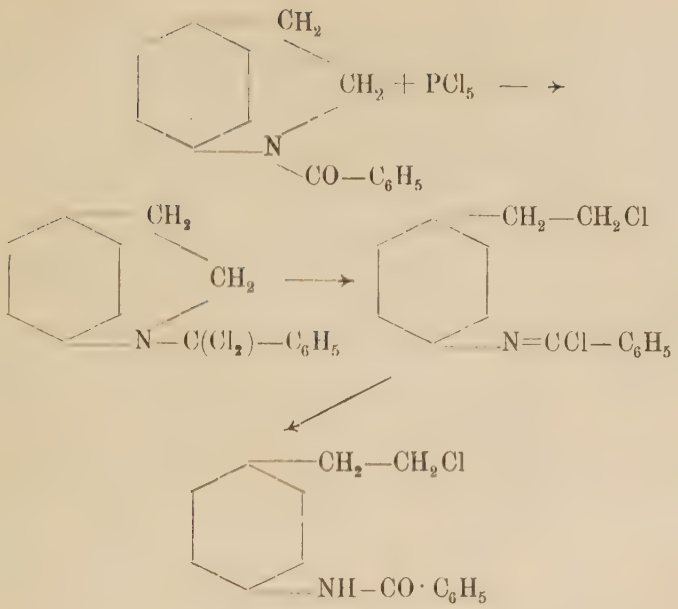
Es wurde nun versucht, aus dem p-β-Chloräthylanilin Chlorwasserstoff intramolekular mittels Kali abzuspalten; dies glückte mir aber weder bei gewöhnlichem Druck noch im luftverdünnten Raume.

Es gelang mir jedoch auf einem anderen Wege, die Base zum Ringschluss in folgendem Sinne:



zu bringen, nämlich durch Erwärmen der freien Base für sich bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Ich erhielt auf diese Weise das Chlorhydrat des p-Dihydroindols, das nach dem Zersetzen mit Kalilauge das p-Dihydroindol selbst lieferte.

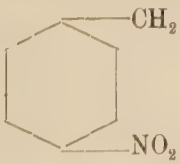
Der Constitutionsbeweis wurde durch Regenerieren der Benzoyl-Verbindung des p-Dihydroindols zur Benzoyl-Verbindung des p-β-Chloräthylanilins, mittels des von J. v. Braun aufgefundenen Imidchloridspaltungsverfahrens erbracht, nach folgendem Schema:



Darstellung des Ausgangsmaterials.

100 gr des als Ausgangsmaterial dienenden Phenyläthylalkohols wurden mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure im Bombenrohr auf 120° 6 Stunden erhitzt. Das entstandene Chlorid wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten des letzteren im Vakuum destilliert: es ging bei 9 mm Druck zwischen 97° – 100° über. Die Ausbeute am Chlorid betrug 100 gr = 90% der Theorie.

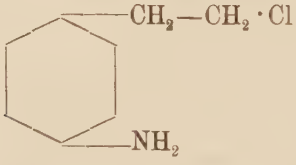
p-Nitrophenyläthylchlorid.



100 gr Chlorid wurden in Portionen à 10 gr verteilt und unter Eiskühlung in je 40 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) tropfenweise eingetragen. Nach jedem

Zusatz von Phenyläthylchlorid war eine Dunkelfärbung zu beobachten, die beim Umschütteln wieder verschwand, unter vollständiger Lösung des Oeles. Aus dieser Lösung wurde der Nitrokörper durch Zusatz von Eiswasser als schweres, gelbes Oel ausgeschieden, das nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert wurde. I. Fraktion zwischen 167°—170° und 13 mm: 60 gr. II. Fraktion zwischen 170°—172° und 13 mm: 60 gr. Nach dem Erkalten erstarrte die höher siedende Portion zu einer festen Masse, die von etwaigen Verunreinigungen durch Abpressen auf Ton befreit wurde. Einen Teil davon habe ich mit Alkohol ausgewaschen und nochmals auf Ton gepresst. Die Krystalle schmolzen dann bei 48°. Die von Barger[1]) dargestellte Nitro-Verbindung schmilzt bei 49°. Die erste, zwischen 167° bis 170° übergehende Fraktion krystallisierte nicht, da sie durch kleine Mengen unzersetzt gebliebenen Chlorids verunreinigt war. Beide Formen der Nitroverbindungen wurden weiter für sich verarbeitet und die daraus dargestellten Verbindungen durch die Mischproben identifiziert.

Darstellung des p-β-Chloräthylanilins.



50 gr festes p-Nitrophenyläthylchlorid wurden portionsweise zu einer heissen Lösung von 200 gr Zinnchlorür in 500 gr. konz. Salzsäure gegeben und das Gemisch unter fortwährendem Umschütteln etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Ich erhielt so eine vollkommen klare, hellgelb gefärbte Lösung des Chlorhydrats der entstandenen Base. Die Lösung wurde nun unter sorgfältigster Eiskühlung mit konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene, etwas kampferartig riechende rohe p-β-Chlor-

[1]) Chem. Centr. Bl. 1910. 1. 660.

äthylanilin, ein gelbbraunes Oel, ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers versuchte ich einen Teil der Base im Vakuum zu destillieren, wobei jedoch die Base unter oben erwähnter Chlorwasserstoffabspaltung verharzte und zu einer festen braungefärbten Masse erstarrte, die weder in Aether noch in Wasser löslich war. Genau ebenso verhielt sich die aus der flüssigen Nitro-Verbindung (Siedepunkt 167—170°) dargestellte Base.

Da sich die Base also durch Destillation nicht reinigen liess, so wurde sie in das salzsaure Salz übergeführt und durch dieses gereinigt.

Das Chlorhydrat $C_8H_{10}ClN \cdot HCl$

wurde durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit konz. Salzsäure dargestellt, wobei das Chlorhydrat als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der aus Alkohol umkristallisiert fast farblose Nadeln vom Sm. P. 205° ergab. Die Ausbeste betrug 40 gr.

In kaltem Alkohol und in Wasser ist das Chlorhydrat schwer löslich, leichter in warmem. Weiter verarbeitet wurden nur die aus dem reinsten Chlorhydrat vom Sm. P. 205° dargestellten Basen.

Das Chlorhydrat der aus dem flüssigen Nitroprodukt gewonnen Base erwies sich durch die Mischprobe identisch mit dem erstgenannten.

0,2254 gr Substanz ergaben 0,4414 gr CO_2; 0,1211 gr. H_2O
0,3178 gr Substanz ergaben 0,4740 gr AgCl.

Gef. 49,78% C; 6,01% H, 36,88% Cl.
Ber. 50,00% C; 5,74% H, 36,98% Cl.

Das Pikrat $C_8H_{10}NCl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

fiel aus der ätherischen Lösung der Base nach dem Versetzen mit ätherischer Pikrinsäure in gelben Nadeln aus, die nach der Umkrystallisation aus Alkohol, indem sie sehr schwer löslich sind, bei 155° schmolzen.

0,1805 gr Substanz ergaben 0,2866 gr CO_2; 0,0565 gr H_2O

Gef. 43,30% C; 3,50% H
Ber. 43,69% C; 3,38% H.

Das Platinsalz $(C_8H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6$
fiel durch Zusatz von konz. Platinchlorid-Lösung zur salzsauren Lösung der Base als orangeroter Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in Form kleiner Nädelchen krystallisierte und bei 192° schmolz. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich.

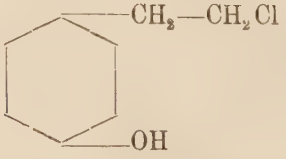
0,3418 gr. Substanz ergaben 0,0915 gr. Pt.
Gef. 26,77% Pt Ber. 27,04% Pt.

Benzoyl-β-chloräthylanilid $C_{15}H_{14}ONCl$.

Das β-Chloräthylanilin wurde mit starker Natronlauge und danach mit Benzoylchlorid versetzt, das Ganze kräftig umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Benzoyl-Verbindung schied sich alsbald als fester Körper aus. Nun wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton gepresst. Nach der Umkrystallisation aus Aether-Ligroin wurden schneeweisse verwachsene Nädelchen erhalten, die bei 128° schmolzen. Im Aether ist das Benzamid sehr leicht, im Alkohol leicht löslich und in Ligroin absolut unlöslich. Dieses Benzoylanilid wurde auf dieselbe Weise aus der aus flüssiger Nitroverbindung gewonnenen Base hergestellt und beide durch die Mischprobe identifiziert.

0,1123 gr. Substanz ergaben 0,2849 gr. CO_2; 0,0522 gr. H_2O
0,2236 gr. Substanz ergaben, 0,0971 gr. AgCl
Gef. 69,19% C; 5,50% H; 13,83% Cl.
Ber. 69,36% C; 5,27% H; 13,73% Cl.

Darstellung des p-β-Chloräthylphenols.



12 gr Chlorhydrat des p-β-Chloräthylanilins wurden mit konz. Natronlauge versetzt und die in Freiheit gesetzte

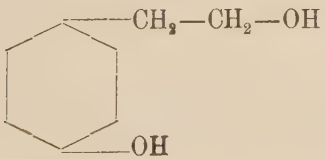
Base ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde unter Eiskühlung mit vorgekühlter verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt; es schieden sich sofort Krystalle von schwefelsaurem Salz der Base ab. Darauf wurde der Aether von der wässrigen Schicht abdestilliert und das Sulfat ohne weitere Reinigung auf Phenol wie folgt verarbeitet:

Die heisse wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes wurde auf dem Drahtnetz über freier Flamme erhitzt und mit Natriumnitrit-Lösung versetzt. Unter stürmischer Stickstoffentwickelung schied sich ein schwarzgefärbtes Oel ab; dieses wurde ausgeäthert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Phenol im Vakuum zweimal destilliert. Nach der ersten Destillation verblieb im Kolben ca. 2 gr. schwarzgefärbter Rückstand. Das Phenol wurde zwischen 140°—180° gesammelt. Nach der zweiten Destillation ging das Phenol unter 10 mm Druck zwischen 158°—164° als citronengelbes Oel über. Es stellt eine dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar. Die Ausbeute betrug 8 gr.

0,2045 gr. Substanz ergaben 0,4579 gr. CO_2; 0,1093 gr. H_2O
0,2472 gr. Substanz ergaben 0,2240 gr. AgCl.

Gef. 61,07% C; 5,98% H; 22,40% Cl.
Ber. 61,34% C; 5,75% H; 22,68% Cl.

Darstellung des p-Oxy-phenyläthylalkohols (des Tyrosols).



4 gr. p-β-Chloräthylphenol wurden mit 8 gr. geschmolzenem Natriumacetat und 12 gr. Eisessig versetzt und auf dem Sandbade 6 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit Wasser gewaschen.

Nach dem Verdampfen des Aethers wurde die entstandene Acetylverbindung mit einem Ueberschuss von konz. Natronlauge versetzt und zwecks Verseifung 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es entstand eine dunkelrote, ziemlich klare Flüssigkeit, die von Verunreinigungen abfiltriert und bis zur deutlich sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt wurde. Die saure Reaktion ist an der Umschlagsfarbe erkennbar, da die Lösung sofort gelb wird. Zur Abscheidung des Tyrosols wurde die saure Lösung mit trockenem Natriumcarbonat übersättigt und mit Aether fünfmal extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellbraunes Oel, das nach dem Abkühlen in kleinen Nädelchen krystallisierte. Die Ausbeute betrug 2 gr. Das Krystallmehl wurde auf Ton abgepresst, dann in Aether gelöst und mit Tierkohle geschüttelt. Alsdann wurde die ätherische, hellgelb gefärbte Lösung mit Ligroin versetzt, hierbei schieden sich kleine farblose Krystalle von Sm.P. 92° aus.
0,2378 gr. Substanz ergaben 0,6051 gr. CO_2; 0,1596 gr H_2O

Gef. 69,40% C; 7,51% H
Ber. 69,56% C; 7,24% H

Tyrosol besitzt einen stark bitteren, an Chinin erinnernden Geschmack.

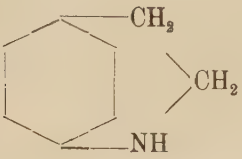
Dibenzoat des Tyrosols $C_{22}H_{18}O_4$

Benzoyliert man das Tyrosol nach Schotten-Baumann mit überschüssigem Benzoylchlorid, so erhält man einen festen Körper, der nach Umkrystallisation aus Alkohol den Sm.P. von 111° zeigt.

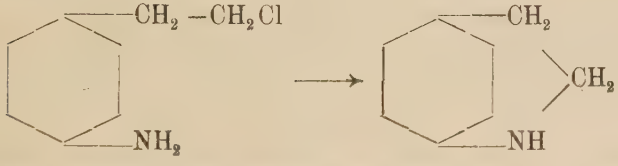
0,2154 gr. Substanz ergaben 0,6018 gr. CO_2: 0,1057 gr. H_2O

Gef. 76,20% C; 5,49% H
Ber. 76,30% C; 5,20% H.

Darstellung des p-Dihydroindols.



Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem p-β-Chloräthylanilin zwecks Erzielung einer Ringschliessung nach dem Schema:



wurde zunächst durch 6-stündiges Erhitzen von p-β-Chloräthylanilin mit konz. Kalilauge auf dem siedenden Wasserbade und darauf folgendes Durchleiten von Wasserdampf versucht. Es ergab sich jedoch, dass absolut kein wasserdampfflüchtiges Produkt entstanden war; im Rückstande verblieb eine stark zähe Masse zurück, die nach dem Erkalten fest wurde und vermutlich dasselbe verharzte Produkt war, das ich bei der Destillation des p-Choräthylanilins für sich bekam.

Nachdem sich diese nächstliegende Methode zur Erzielung der erstrebten Ringschliessung als unzureichend erwiesen hatte, versuchte ich, lediglich durch Erwärmen der freien Base auf dem Wasserbade zum Ziele zu gelangen, und war nun erfolgreich, da ich hierbei 50—60 % der theoretischen Ausbeute erzielte.

Die ätherische Lösung des p-β-Chloräthylanilins wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit und die Base $^1/_2$ Stunde lang für sich erwärmt. Nach dem Erkalten, besser Abkühlen im Eis, war das Oel mit Krystallen von dem Chlorhydrat des p-Dihydroindols durchsetzt. Verreibt man nun dieses Gemisch mit Aether und filtriert die ätherische Lösung der unzersetzt gebliebenen Base ab, so erhält man vom Chlor-

hydrat des p-Dihydroindols 25% der angewandten Menge des p-β-Chloräthylanilins. Das entstandene Chlorhydrat wird zur Reinigung von beigemengten Verunreinigungen, die in kleiner Menge entstehen, durch die erwähnte Neigung der Base zum Verharzen auf Ton gepresst, in Alkohol gelöst und daraus auskrystallisiert. Die ätherische Lösung der zurückgewonnenen Base wird vom neuen ebenso behandelt, wie oben beschrieben wurde. Jetzt entsteht weniger von dem erwünschten Chlorhydrat, dafür aber mehr von den harzigen Produkten, und schliesslich nach dem dritten Male ist die höchste Gesamtausbeute von 50%—60% erreicht.

Gibt man nun zu dem auf diese Weise gewonnenen Chlorhydrat des p-Dihydroindols konz. Kalilauge, so scheidet sich das freie p-Dihydroindol als farbloses Oel ab, das unter 15mm konstant bei 105° siedet. p-Dihydroindol löst sich in den üblichen organischen Agentien sehr leicht. An der Luft bräunt es sich.

Das p-Dihydroindol, das auf dieselbe Weise aus p-β-Chloräthylanilin vom flüssigen Nitrokörper gewonnen wurde, ebenso alle Derivate desselben wurden von mir mit den aus dem festen Nitrokörper gewonnenen Produkten identifiziert.

0,1210 gr. Substanz ergaben 0,3572 gr. CO_2; 0,0843 gr. H_2O

Gef. 80,51% C; 7,79% H
Ber. 80,67% C; 7,56% H

Spez. Gew. bei 20°—1,0684.

Das Chlorhydrat $C_8H_9N.HCl$,

das sich in der beschriebenen Weise beim Erhitzen des p-β-Chloräthylanilins bildet, scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Form farbloser Krystalle vom Sm. P. 218° aus. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer. Die Mischprobe mit dem aus flüssigen Nitroprodukt dargestellten Chlorhydrat des p-Dihydroindols ergab keine Schmelzpunktdepression.

0,1959 gr. Substanz ergaben 0,1805 gr. AgCl

Gef. 22,73% Cl.
Ber. 22,80% Cl.

Das Pikrat $C_8H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

kristallisiert nach dem Versetzen der ätherischen Lösung des p-Dihydroindols mit ätherischer Pikrinsäurelösung aus. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, erscheint es in feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 177° schmelzen.

0,1229 gr. Substanz ergaben 0,2164 gr. CO_2; 0,0446 gr. H_2O
Gef. 48,02% C;4,06 % H. Ber. 48,28% C; 3,45% H.

Das Benzoylderivat $C_{15}H_{13}ON$.

Das p-Dihydroindol wurde mit ziemlich viel konz. Natronlauge, darauf mit Benzoylchlorid versetzt und das Gemisch unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton abgepresst wurde. Nach der Umkrystallisation aus Aether und Ligroin zeigte er den Sm. P. 115°.

In Ligroin ist die Benzoyl-Verbindung absolut unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich. Die Benzoyl-Verbindung der parallel geführten Arbeit aus dem flüssigen Nitrokörper ist identisch mit obiger. Mischprobe schmilzt bei 115°.

0,1209 gr. Substanz ergaben 0,3569 gr. CO_2; 0,0659 gr. H_2O
Gef. 80,51% C; 6,09% H. Ber. 80,72% C; 5,83 % H.

Die Benzolsulfoverbindung $C_{14}H_{13}O_2NS$

des p-Dihydroindols wurde gewonnen durch Zusatz von Benzolsulfochlorid und starker Natronlauge zum p-Dihydroindol. Unter fortdauerndem Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden war. Die entstandene Verbindung wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Sm. P. 130°.

Charakteristisch für diese Verbindung ist ihre sehr geringe Löslichkeit im Alkohol. Die absolute Unlöslichkeit dieser Verbindung in Alkalien ist ein Beweis für die sekundäre Natur der Base.

0,1452 gr. Substanz ergaben 0,3445 gr. CO_2; 0,0688 gr. H_2O
Gef. 64,71 % C; 5,30 % H. Ber. 64,87 % C; 5,02 % H.

Das Jodmethylat $C_{10}H_{14}NJ$

entsteht, wenn man das p-Dihydroindol in methylalkoholischer Lösung mit etwas Jodmethyl und darauf mit wässerig-alkoholischem Kali versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach einstündigem Kochen wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit konz. Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, der auf Glaswolle abfiltriert und auf Ton abgepresst wurde. Aus Alkohol durch Zusatz von etwas Aether ausgefällt, zeigte er den Sm. P. 189°.

0,2350 gr. Substanz ergaben 0,2014 gr. AgJ
Gef. 46,31 % J. Ber. 46,18 % J.

Den Konstitutionsbeweis führte ich, indem ich die Benzoylverbindung des p-Dihydroindols mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) im Oelbade auf 150° erhitzte und ungefähr eine Stunde bei dieser Temperatur erhielt. Nach dem Abkühlen in Eismischung wurde das gebildete Phosphoroxychlorid mit Eiswasser zersetzt und die Mischung zu seiner vollständigen Zerstörung noch solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Phosphoroxychlorid verschwunden war. Das am Boden des Kolbens abgeschiedene Oel wurde solange in der Hitze mit Alkohol versetzt, bis es in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen schieden sich schneeweisse Krystalle ab, die aus Aether-Ligroin umkristallisiert wurden. Sie waren in Ligroin absolut unlöslich und zeigten glatt den Sm. P. 128° — des Benzamids der Ausgangsbase. Die Mischproben mit Benzoylverbindungen der Ausgangsbasen von festem und flüssigem Nitroprodukt ergaben absolut keine Depression. Die Ausbeute 60 % der Theorie.

0,2455 gr. Substanz ergaben 0,6226 gr. CO_2; 0,1195 gr. H_2O
Gef. 69,22 % C; 5,27 % H. Ber. 69,36 % C; 5,27 % H.

Die Mischproben der Salze und Verbindungen des p-Dihydroindols mit denen der entsprechenden Ortho-Reihe ergaben starke Schmelzpunktdepressionen.

Lebenslauf.

Ich Wladimir Gawrilow, griechisch-katholischer Konfession, wurde am 24. Dezember 1885 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Philipp Gawrilow zu Taschkent (Russ. Turkestan) geboren. Ich besuchte daselbst das Gymnasium, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von 1904 bis 1907 studierte ich Medizin in Tomsk (Russland) und Breslau. 1907 wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Am 19. Juni 1912 bestand ich das Examen Rigorosum. Seit Juli 1911 bin ich Assistent am Institut für landw. Pflanzenproduktionslehre der Kgl. Universität Breslau.

Während meiner Breslauer Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg †, Ahrens †, v. Braun, Buchner, Frech, Hasse, Herz, Hintze, Hürtle, Ladenburg †, Löffler †, Pfeiffer.